

不同提取方法对沉香精油制备的影响^①

耿天佑¹, 罗理勇¹, 曾亮¹, 王兴华², 段永政³

1. 西南大学 食品科学学院, 重庆 400715; 2. 云南省普洱市茶叶科学研究所, 云南 普洱 665000;

3. 云南西双版纳华夏沉香开发有限公司, 云南 西双版纳 666100

摘要:以西双版纳州蚂蚁结香的沉香木为原料,通过水浴回流提取法、索氏提取法、超声辅助萃取法和微波辅助萃取法制备沉香精油,采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)分析精油成分,根据精油得率、成分种类和组成、特征性组分质量浓度比较 4 种提取方法对沉香精油制备的影响。结果表明,4 种提取方法制备的精油成分组成相似,主要有倍半萜类、芳香族类、色酮类和脂肪酸类,但质量浓度存在较明显的差异;微波辅助萃取法制备沉香精油的提取率最高、物质种类最多,分别为 1.32% 和 70 种,其中反映沉香精油品质的倍半萜类物质和芳香族类物质的种类和质量浓度都高于其他 3 种方法,分别为 19 种、20 种和 22.29%,12.36%,且脂肪酸类物质的质量浓度最低,为 24.30%;超声辅助萃取法所得精油中色酮类物质质量浓度最高,为 38.62%,微波辅助萃取法次之,为 36.52%;仅有微波辅助萃取法得到的精油中 6 种特征性物质均有检出,其中沉香醇、愈创木醇、苍术醇、(+)-香橙烯、 γ -桉叶醇的质量浓度最高,分别为 1.53%,1.73%,0.19%,1.47% 和 1.69%。综上所述,微波辅助萃取法是 4 种方法中最优的沉香精油提取方法,具有提取率高、精油品质佳的特点。

关键词:沉香精油;提取方法;气质联用

中图分类号: R283

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2020)02-0059-09

沉香为瑞香科植物白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含有树脂的干燥木材,具有温中止呕、纳气平喘、行气止痛的显著功效^[1]。沉香不仅可用作中药,还可作为一种天然名贵的香料,提取沉香精油^[2]。沉香精油的主要成分为倍半萜类、2-(2-苯乙基)色酮类、芳香族类等,其中倍半萜类化合物和芳香族类化合物决定了沉香精油的香气和功效,色酮类化合物是沉香精油鉴别和品质评价的重要特征成分^[3-5]。

沉香精油提取方法种类繁多,包括水蒸气提取法、溶剂萃取法、超临界萃取法、亚临界萃取法等^[6-7]。国内外很多学者也对沉香精油提取进行了研究。Tsan 等^[8]研究了超声辅助水蒸馏法提取沉香精油的效果,发现相对于传统的水蒸馏法,该法得率高,耗时少,提取率可达 1.169%。Apibalsri 等^[9]研究了亚临界水连续萃取沉香精油的效果,利用响应面法对工艺参数进行了优化,在 207 °C,3.7 MPa,萃取剂流速为 5.69 mL/min 时,萃取效果最佳,与传统水蒸馏萃取相比,该法可以极大地减少提取时间。陈志雄等^[10]对动态微波辅助法提取沉香精油的工艺进行了研究,从静态小试试验扩大到动态中试试验,并对试验参数进行了系统的优化,沉香精油得率为 1.68%。邓红梅等^[11]对超临界 CO₂ 萃取沉香精油的技术进行了研究,利用响应面法优化了工艺参数,在最优参数的条件下,提取率可达 1.46%。有关沉香精油的提取研究多集中于某一种方法的参数优化,而有关多种方法的比较以及沉香精油品质系统评价的研究较少。在沉香精油提取的诸多方法中,传统的水蒸馏提取法等耗时长,提取率低,精油香气成分有损失^[12];新兴的超临界萃取法、亚临界萃取法等设备造价高,成本高昂,限制了沉香精油的大规模生产^[13-14],因此,溶剂萃取法有其

① 收稿日期:2019-03-15

基金项目:重庆市农业农村委员会项目(2019[6]);云南省科学技术厅“万人计划”产业技术领军人才项目(2019HB089)。

作者简介:耿天佑(1993—),男,硕士研究生,主要从事生物资源开发利用的研究。

通信作者:曾亮,教授。

应用的价值,而以乙醇为提取溶剂,绿色清洁,能够为沉香精油的品质安全提供保障.

本试验以西双版纳州蚂蚁结香的沉香木为原料,使用乙醇为提取溶剂,通过水浴回流提取法、索氏提取法、超声辅助萃取法、微波辅助萃取法 4 种提取方法制备沉香精油,采用气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测不同沉香精油样品的成分,结合提取率对 4 种提取方法进行比较,最终确定最优的提取方法;后续将对选择的最优方法开展工艺优化研究,为沉香精油的生产提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蚂蚁结香的沉香木,产于云南省西双版纳州;无水硫酸钠(分析纯),成都市科龙化工试剂厂;乙醇(分析纯),重庆川东化工有限公司;二氯甲烷(分析纯),成都市科隆化学品有限公司;乙酸苯乙酯(色谱纯),东京化成工业株式会社;正构烷烃混合标品(C5~C38),美国 Supelco 公司.

1.2 仪器与设备

FA1004 电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;HWS-26 电热恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司;MAS-II 微波反应发生器,上海新仪微波化学科技有限公司;JP-040S 超声清洗器,深圳洁盟清洗设备有限公司;85-2 数显恒温磁力搅拌器,金坛市易晨仪器制造有限公司;QP2010 气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司.

1.3 方 法

1.3.1 沉香精油的提取方法比较

1.3.1.1 水浴回流法提取沉香精油(以下简称“水浴回流”)

取 50 g 经粉碎过 40 目筛的沉香木粉,加入 500 mL 95% 的乙醇,在 80 °C 水浴下回流提取 2 h,抽滤分离,真空减压回收溶剂至所剩溶剂约为提取所得浸膏的 6 倍,冷冻离心 10 min (−18 °C, 4 000 r/min),取上清液,减压回收溶剂,加入无水硫酸钠干燥,过滤,得到沉香精油,称质量,平行试验 3 次,质量取平均值^[14-15].

1.3.1.2 索氏提取法提取沉香精油(以下简称“索氏提取”)

操作同 1.3.1.1,在 80 °C 下进行索氏提取,至上方的液体无色透明为止^[15-16].

1.3.1.3 超声辅助萃取法提取沉香精油(以下简称“超声辅助”)

操作同 1.3.1.1,在 60 °C 下超声浸提 30 min^[14-16].

1.3.1.4 微波辅助萃取法提取沉香精油(以下简称“微波辅助”)

操作同 1.3.1.1,在功率为 300 W、温度为 60 °C 的条件下,微波浸提 5 min^[14-18].

1.3.1.5 沉香精油的得率

沉香精油得率=沉香精油质量(g)/原料质量(g)×100%

1.3.2 沉香精油样品的制备与成分鉴定

1.3.2.1 沉香精油样品的制备

准确称取 300 mg 精油,置于色谱瓶中,加入 1 mL 二氯甲烷溶液,然后加入 1 mL 内标溶液,内标溶液为乙酸苯乙酯,用二氯甲烷配制成 0.4 μg/mL 的溶液.将上述色谱瓶放入超声萃取仪中,超声萃取 20 min,取 1 μL 直接放入气质联用仪进样分析^[15].

1.3.2.2 GC-MS 条件

色谱条件:色谱柱:DB-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);柱箱温度:40 °C;进样口温度:280 °C;分流比:30:1;压力 49.7 kPa;柱流量:1 mL/min;进样载气:He(99.9999%).升温程序:40 °C 保持 2 min,以 5 °C/min 升温至 160 °C,再以 3 °C/min 升温至 280 °C,保持 10 min.

质谱条件:电子电离源;电子能量:70 eV;离子源温度 250 °C;全扫描;质量扫描范围:40~400 amu.

定性定量分析:运用 NIST 08s 谱库检索 GC-MS 分析得到的数据,保留匹配度大于 80 的成分.通过各色谱峰的保留指数(RI)与文献中的保留指数对比定性,各组分的保留指数由其保留时间和相邻正构烷烃的保留时间计算得到^[16].根据组分色谱峰面积与乙酸苯乙酯内标物的峰面积之比对沉香精油的特征性组分

物质进行定量^[17-18]. 本试验以乙酸苯乙酯内标是半定量的方式, 各样品加入等量的乙酸苯乙酯, 经过相同的处理方法, 乙酸苯乙酯在色谱图上的出峰面积基本一致, 使用内标定量法可以进行各样品间的质量浓度比较.

2 结果与分析

2.1 沉香精油的得率比较

4 种方法所得沉香精油样品的得率见表 1. 微波辅助萃取法制备的沉香精油得率明显高于其他方法, 为 1.32%, 可能是因为微波辅助萃取全程保持在 60 ℃ 温度以下, 相对于水浴回流提取法和索氏提取法的高温条件, 更大程度上避免了沉香精油有效成分的损失^[16]; 微波相对于超声, 对沉香的内部细胞组织破碎更充分, 从而使得精油的浸出效率升高^[17].

表 1 不同提取方法所得沉香精油的得率比较

编号	提取方法	得率/%	增加率/%
1	水浴回流	0.96±0.03	—
2	索氏提取	0.89±0.08	—7.29
3	超声辅助	1.17±0.05	21.88
4	微波辅助	1.32±0.16	37.50

注: 以水浴回流提取法制备沉香精油的得率为对照, 计算增加率.

2.2 沉香精油成分鉴定

4 种不同提取方法所得的沉香精油的样品, 经 GC-MC 分析, 共分离鉴定出 98 种物质, 其中水浴回流提取法所得精油为 51 种, 索氏提取法所得精油为 48 种, 超声辅助萃取法所得精油为 55 种, 微波辅助萃取法所得精油为 70 种. 4 种方法共同鉴定出的成分为 22 种, 结果见表 2. 22 种共有成分中包括 5 种倍半萜类化合物、7 种芳香族类化合物、3 种色酮类化合物、5 种脂肪酸类化合物、2 种其他类化合物; 其中质量浓度较高的 10 种物质分别为 6, 7-二甲氧基-2-苯乙基色酮、抗坏血酸二棕榈酸酯、4, 4-二甲基-6-苄氧基-2-色酮、反油酸、巴伦西亚橘烯、苜基丙酮、愈创木醇、沉香螺醇、(+)-香橙烯、 α -檀香醇.

表 2 不同提取方法所得沉香精油的成分及其质量浓度

物质分类	序号	物质名称	保留指数 <i>lit</i>	保留指数 <i>exp</i>	质量浓度/%			
					水浴回流	索氏提取	超声辅助	微波辅助
倍半萜类	1	β -榄香烯	1 398	1 397	—	0.96	—	0.29
	2	马兜铃烯	1 403	1 403	0.93	0.48	—	0.77
	3	α -木香醇	1 417	1 415	—	0.24	0.64	0.58
	4	香叶基丙酮	1 452	1 450	—	—	—	0.03
	5	α -檀香醇	1 468	1 468	1.44	0.72	0.84	1.41
	6	巴伦西亚橘烯	1 474	1 476	2.18	1.44	1.84	2.69
	7	檀香醛	*	1 482	—	—	—	1.28
	8	(+)-香橙烯	*	1 490	1.25	1.12	1.40	1.47
	9	桉叶烯	1 502	1 502	—	—	—	0.06
	10	蓝桉醇	1 530	1 530	3.52	—	3.48	3.58
	11	桉油烯醇	1 536	1 538	—	—	—	0.29
	12	4,5,10-大根香叶三烯-1-醇	*	1 545	—	—	—	1.66
	13	苍术醇	1 584	1 584	—	—	—	0.19
	14	γ -桉叶醇	1 592	1 590	0.86	0.60	—	1.69
	15	沉香螺醇	1 598	1 596	0.56	0.48	1.02	1.53
	16	雪松醇	1 601	1 602	—	0.08	—	—
	17	愈创木醇	1 614	1 614	0.51	1.60	0.80	1.73
	18	香附酮	1 673	1 673	—	—	—	0.35
	19	诺卡酮	1 678	1 678	1.09	—	—	0.83
	20	异肋骨甲酯	1 689	1 688	—	—	0.60	—
	21	菖蒲二烯	*	1 718	—	—	0.12	—
	22	枯苏醇	*	1 758	—	—	1.68	—
	23	柳杉二醇	*	2 023	—	—	1.16	1.15

续表 2 不同提取方法所得沉香精油的成分及其质量浓度

物质分类	序号	物质名称	保留指数 <i>lit</i>	保留指数 <i>exp</i>	质量浓度/%			
					水浴回流	索氏提取	超声辅助	微波辅助
芳香族类	24	苯甲醛	964	964	0.29	0.40	0.36	0.22
	25	苯甲醇	1 032	1 032	0.13	—	0.12	0.16
	26	奥苷菊环	1 069	1 068	—	—	0.08	—
	27	苯乙酮	1 078	1 076	0.03	0.24	—	0.22
	28	苯乙醇	1 118	1 116	0.29	0.44	0.40	—
	29	2-甲基-3-丁烯基苯	1 136	1 134	—	—	—	0.16
	30	4-甲氧基苯乙烯	1 155	1 154	—	—	—	0.03
	31	乙酸苄酯	1 164	1 162	—	—	—	0.03
	32	苯甲酸	1 184	1 182	0.06	0.08	0.12	—
	33	苄基丙酮	1 218	1 218	2.05	2.48	2.08	1.79
	34	苯并噻唑	1 228	1 226	0.10	0.08	0.08	0.06
	35	2,3-二氢苯并呋喃	1 240	1 239	0.19	0.12	0.24	0.06
	36	乙酸龙葵酯	1 294	1 292	0.16	0.12	—	—
	37	1-甲基萘	1 307	1 307	—	—	0.28	0.16
	38	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	1 318	1 316	0.22	0.28	0.32	—
	39	丁香酚	1 348	1 348	—	—	—	0.06
	40	肉桂酸	1 365	1 363	0.61	0.48	0.40	0.48
	41	1-甲氧基-4-甲基-3-戊烯基苯	1 387	1 387	0.51	0.44	4.24	—
	42	3-(2-羟苯基)丙酸甲酯	1 506	1 506	0.06	0.08	0.04	0.03
	43	2,4-二叔丁基苯酚	1 512	1 511	0.42	0.16	0.24	0.29
	44	姜酮	1 635	1 636	—	—	—	0.42
	45	2,6-二甲氧基酚	1 658	1 658	—	—	—	0.38
	46	3,4,5-三甲氧基苯酚	*	1 715	—	0.32	0.64	0.26
	47	邻苯二甲酸二异辛酯	1 908	1 906	—	—	—	0.16
	48	苯乙酸茴香酯	2 028	2 030	—	1.12	—	—
	49	反式-3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙烯-1-醇	*	2 042	—	1.12	—	0.83
	50	4-异丁基邻苯二甲酸酯	2 207	2 209	0.19	—	—	—
	51	(S)-(+)-2-(N,N-二苄基氨基)-4-甲基戊醇	2 326	2 325	—	3.76	—	5.22
色酮类	52	2-(2-苯乙基)色酮	*	3 216	0.90	1.00	0.84	1.12
	53	4,4-二甲基-6-苄氧基-2-色酮	3 389	3 388	3.55	6.56	2.60	8.61
	54	2-甲基-4-苯乙基色酮	*	3 600	15.81	—	17.24	1.44
	55	2,5-二甲基-7-羟基色酮	*	3 636	—	—	—	4.70
	56	6,7-二甲氧基-2-苯乙基色酮	*	3 665	7.81	7.24	7.60	11.52
	57	6-甲氧基-2-苯乙基-4-氢-色酮	*	3 675	—	1.88	1.72	3.07
	58	2-(4-甲氧基苯乙基)色酮	*	3 691	1.28	—	0.96	0.35
	59	6,7-二甲氧基-2-乙基-4-苯基色酮	*	3 749	2.27	5.00	3.52	—
脂肪酸类	60	异辛酸	1 123	1 123	0.22	0.12	0.24	0.38
	61	十五醛	1 701	1 703	0.38	—	0.44	0.22
	62	肉豆蔻酸	1 770	1 768	—	0.56	—	—
	63	十五烷酸	1 869	1 869	0.54	0.24	0.52	0.35
	64	十六酸乙酯	1 975	1 974	1.54	—	2.72	—
	65	顺式-10-十七烯酸	2 048	2 050	—	1.12	1.56	1.60
	66	9,12-亚油酸丙酯	*	2 058	—	—	0.52	—
	67	抗坏血酸二棕榈酸酯	*	2 067	8.64	7.16	8.32	8.96
	68	十七烷酸乙酯	2 077	2 075	—	—	0.60	—
	69	顺式-十八烷酸甲酯	2 098	2 099	—	0.20	0.28	—
	70	亚麻酸甲酯	2 108	2 106	—	—	—	0.06
	71	亚麻酸	2 115	2 117	—	0.68	0.84	—

续表 2 不同提取方法所得沉香精油的成分及其质量浓度

物质分类	序号	物质名称	保留指数 <i>lit</i>	保留指数 <i>exp</i>	质量浓度/%			
					水浴回流	索氏提取	超声辅助	微波辅助
脂肪酸类	72	亚油酸	2 130	2 129	0.10	—	—	—
	73	硬脂酸	2 158	2 158	1.76	0.84	—	1.79
	74	反油酸	2 175	2 173	7.42	5.44	6.36	8.00
	75	十八碳六烯酸	2 184	2 184	—	—	—	0.48
	76	反油酸乙酯	*	2 189	—	0.48	4.00	—
	77	亚油酸乙酯	2 194	2 196	0.29	—	—	0.19
	78	顺式-9,10-环氧十八烷酸	2 219	2 218	—	—	—	0.10
	79	油酸酰胺	*	2 229	0.16	0.12	0.36	0.32
	80	顺-13-二十碳烯酸	2 374	2 374	1.54	—	—	—
	81	二十烷醛	*	2 546	—	—	—	0.13
	82	二十七烷醇	*	2 948	0.26	—	0.08	—
	83	丙酸乙酯	710	708	—	2.48	—	1.79
	84	丁酸乙酯	798	798	—	—	—	0.06
	85	乙酸丁酯	813	815	0.32	0.12	0.44	0.51
其他	86	己酸	983	983	—	—	—	0.10
	87	庚酸	1 085	1 085	0.06	—	—	0.10
	88	壬醛	1 106	1 105	0.06	0.04	0.04	0.03
	89	2,3-二氢-3,5 二羟基-6-甲基-4-氢-吡喃-4-酮	1 269	1 270	—	0.12	—	—
	90	壬酸	1 285	1 286	0.51	—	0.64	0.54
	91	癸酸	1423	1 423	0.03	—	0.04	0.06
	92	β-紫罗兰酮	1 486	1 516	—	—	—	0.38
	93	羽扇豆醇	*	2 037	—	0.68	1.28	—
	94	2-羟基环十五酮	2 176	2 178	0.64	—	—	—
	95	胆甾二烯醇	*	2 579	—	—	0.84	—
	96	豆甾醇	*	2 739	1.38	—	0.92	—
	97	角鲨烯	2 838	2 836	0.58	—	0.72	0.61
	98	穿心莲内酯	*	2 942	4.42	—	—	0.54

注：保留指数 *lit* 为保留指数的参考值；保留指数 *exp* 为保留指数的实验计算值；* 表示未检索出；— 表示未检测出。

2.3 沉香精油成分种类的比较

见表 2 和图 1，水浴回流提取法所得沉香精油样品的总成分数为 51 种，其中倍半萜类物质为 9 种，芳香族类物质为 15 种，色酮类物质为 6 种，脂肪酸类物质为 12 种，质量浓度较高的物质有 2-甲基-4-苯乙基色酮(15.81%)、抗坏血酸二棕榈酸酯(8.64%)、6,7-二甲氧基-2-苯乙基色酮(7.81%)、反油酸(7.42%)、穿心莲内脂(4.42%)；索氏提取法所得沉香精油样品的总成分数为 48 种，其中倍半萜类物质为 10 种，芳香族类物质为 17 种，色酮类物质为 5 种，脂肪酸类物质为 11 种，质量浓度较高的物质有 6,7-二甲氧基-2-苯乙基色酮(7.24%)、抗坏血酸二棕榈酸酯(7.16%)、4,4-二甲基-6-苄氧基-2-色酮(6.56%)、反油酸(5.44%)、6,7-二甲氧基-2-乙基-4-苯基色酮(5.00%)；超声辅助萃取法所得沉香精油样品的总成分数为 55 种，其中倍半萜类物质为 11 种，芳香族类物质为 15 种，色酮类物质为 7 种，脂肪酸类物质为 14 种，质量浓度较高的物质有 2-甲基-4-苯乙基色酮(17.24%)、抗坏血酸二棕榈酸酯(8.32%)、6,7-二甲氧基-2-苯乙基色酮(7.60%)、反油酸(6.36%)、1-甲氧基-4-甲基-3-戊烯基苯(4.24%)；微波辅助萃取法所得沉香精油样品的总成分数为 70 种，其中倍半萜类物质为 19 种，芳香族类物质为 20 种，色酮类物质为 7 种，脂肪酸类物质为 13 种，质量浓度较高的物质有 6,7-二甲氧基-2-苯乙基色酮(11.52%)、抗坏血酸二棕榈酸酯(8.96%)、4,4-二甲基-6-苄氧基-2-色酮(8.61%)、反油酸(8.00%)、(S)-(+) -2-(N,N-二苄基氨基)-4-甲基戊醇(5.22%)。

微波辅助萃取法所得精油的总成分数量明显高于其他 3 种提取方法，增加的成分种类主要集中在倍半萜类和芳香族类等挥发性物质上，从而使得微波辅助萃取法提取的沉香精油的香气更加丰富，品质更好。

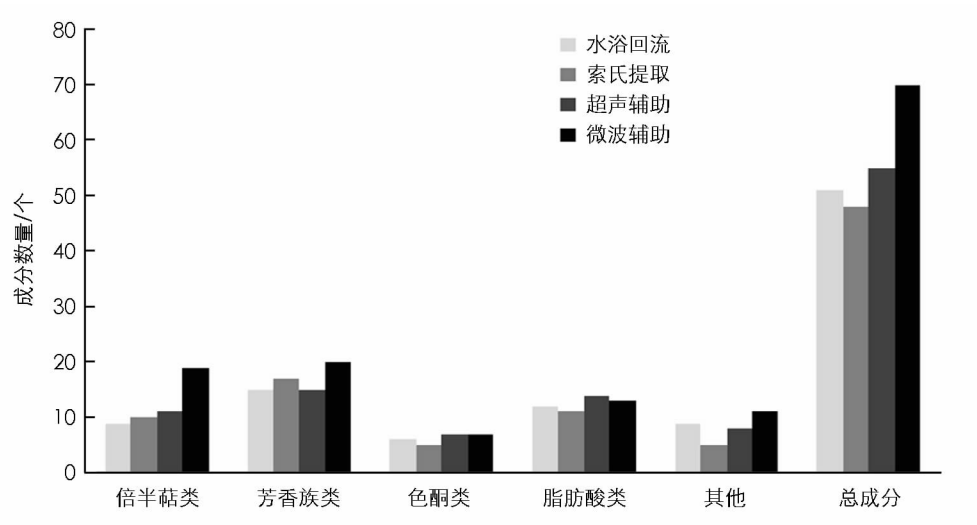


图 1 不同提取方法所得沉香精油成分数比较

2.4 沉香精油成分组成的比较

4 种提取方法所得沉香精油样品主要由倍半萜类、芳香族类、色酮类、脂肪酸类等物质组成，但相对质量浓度间存在较明显的差异(图 2)。

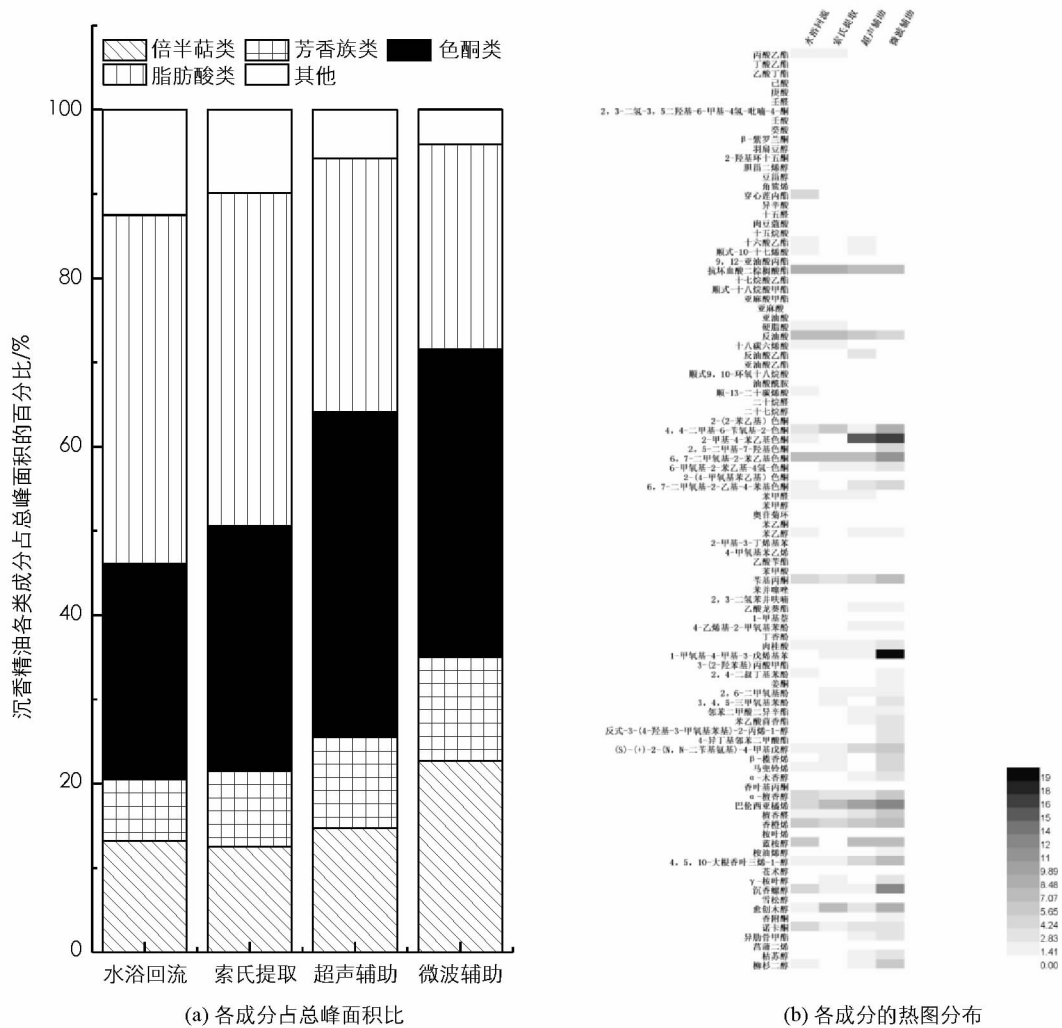


图 2 不同提取方法所得沉香精油的成分组成

水浴回流提取法、索氏提取法、超声辅助萃取法和微波辅助萃取法所得到的沉香精油样品中倍半萜类化合物质量浓度分别为 13.19%,12.51%,14.69%和 22.29%。倍半萜类化合物既是沉香精油中重要的功效成分,又是沉香精油香气的重要来源,倍半萜类化合物质量浓度极大程度上决定了沉香精油的品质^[19-21]。微波辅助萃取法所得沉香精油样品中倍半萜类化合物的相对质量浓度高于其他 3 种提取方法所得样品,而且检测出倍半萜化合物的种类为 19 种,也高于其他 3 种提取方法所得样品,因此,微波辅助萃取法所得沉香精油的品质相对更好。

水浴回流提取法、索氏提取法、超声辅助萃取法、微波辅助萃取法所得到的沉香精油样品中芳香族类化合物的质量浓度分别为 7.32%,8.99%,10.80%和 12.36%。芳香族类化合物在沉香精油中所占比例较小,但却是沉香精油特殊香气的主要来源,因此可以作为沉香精油品质考察的一个重要指标^[22]。微波辅助萃取法所得沉香精油样品中芳香族类化合物的质量浓度最高、种类最多,微波辅助萃取法相对较优于其他 3 种沉香精油提取方法。

色酮类化合物具有一定程度的抗过敏和神经保护方面的活性,是沉香精油鉴别和品质评价的重要特征成分^[22-23]。超声辅助萃取法(38.62%)和微波辅助萃取法(36.52%)所得到的沉香精油样品中色酮类化合物的质量浓度要高于水浴回流提取法(25.62%)和索氏提取法(29.12%)所得到的沉香精油样品,原因可能是后 2 种工艺在高温条件下进行,色酮类物质会受热分解,造成一定的损失^[24]。

脂肪酸类化合物可能是引起沉香精油酸败的原因之一,一般情况下,精油中相关物质的质量浓度越低说明精油的品质越好^[23-24]。4 种提取方法所得沉香精油样品中,脂肪酸类化合物的质量浓度由少到多为:微波辅助萃取法、超声辅助萃取法、水浴回流提取法、索氏提取法,微波辅助萃取法脂肪酸的质量浓度为 24.30%,较其他方法分别减少 41.23%,38.45%和 19.16%,说明微波辅助萃取法所得沉香精油的品质相对优于其他提取方法。

图 2b 热图是图 2a 堆积图的形象直观反映,微波辅助萃取法所得精油样品在倍半萜类、芳香族类、色酮类物质区域颜色较深,在脂肪酸类、其他类物质区域颜色较浅,印证了微波辅助萃取法所得精油在品质上要优于其他提取方法。

2.5 沉香精油特征性组分的质量浓度比较

在沉香精油研究领域,通过 GM-MC 技术与聚类分析等统计方法结合,发现沉香螺醇、 γ -桉叶醇、愈创木醇、苍术醇、(+)-香橙烯和苜基丙酮与沉香精油的等级和品质具有重要的相关性,所以常常将它们作为沉香精油的重要特征性组分,用来评价沉香精油的品质^[25-28]。

表 3 不同提取方法所得沉香精油的特征性组分的质量浓度比较

编号	特征性成分	质量浓度/%			
		水浴回流	索氏提取	超声辅助	微波辅助
1	沉香螺醇	0.56	0.48	1.02	1.53
2	γ -桉叶醇	0.86	0.60	—	1.69
3	愈创木醇	0.51	1.60	0.80	1.73
4	苍术醇	—	—	—	0.19
5	(+)-香橙烯	1.25	1.12	1.40	1.47
6	苜基丙酮	2.05	2.48	2.08	1.79

表 3 中,仅有微波辅助萃取法所得的沉香精油的样品中,沉香螺醇、 γ -桉叶醇、愈创木醇、苍术醇、(+)-香橙烯、苜基丙酮 6 种特征性物质均有检出,而且除了苜基丙酮外,其他 5 种特征性物质的质量浓度,微波辅助萃取法所得沉香精油的样品均要大于其他提取方法所得的样品,因此,微波辅助萃取法相对要优于其他沉香精油提取方法。

3 结 论

在 4 种不同提取方法中,微波辅助萃取法所得沉香精油的提取率和物质种类最多,为 1.32%和 70 种,其中反映精油品质的倍半萜类物质和芳香族物质分别为 19 种、20 种,明显高于其他 3 种方法;4 种方法所得精油的成分组成相似,均主要由倍半萜类、芳香族类、色酮类、脂肪酸类 4 类物质组成,但是质量浓度存

在明显差别,其中微波辅助萃取法所得精油中倍半萜类和芳香族类物质的质量浓度最高,分别为 22.29%, 12.36%, 脂肪酸类物质的质量浓度最低,为 24.30%;超声辅助萃取法所得精油中色酮类物质的质量浓度最高,微波辅助萃取法次之,为 36.52%;仅有微波辅助萃取法制备的沉香精油中 6 种特征性物质均有检出,其中沉香螺醇、愈创木醇、苍术醇、(+)-香橙烯、 γ -桉叶醇的质量浓度最高,分别为 1.53%, 1.73%, 0.19%, 1.47% 和 1.69%。综上所述,微波辅助萃取法是 4 种方法中最优的沉香精油提取方法,具有提取率高、精油品质佳的优点。

参考文献:

- [1] 刘军民,翟明. 国产沉香资源开发利用及化学成分研究进展 [J]. 中国新药杂志, 2012, 21(1): 48-51.
- [2] 梅文莉,刘俊,李小娜,等. 海南国产沉香的化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2010, 18(5): 573-576.
- [3] GAO X X, XIE M R, LIU S F, et al. Chromatographic Fingerprint Analysis of Metabolites in Natural and Artificial Agarwood Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry Combined with Chemometric Methods [J]. Journal of Chromatography B, 2014, 967: 264-273.
- [4] DAHHAM S S, TABANA Y M, AHMED HASSAN L E, et al. In Vitro Antimetastatic Activity of Agarwood (Aquilaria Crassna) Essential Oils Against Pancreatic Cancer Cells [J]. Alexandria Journal of Medicine, 2016, 52(2): 141-150.
- [5] BHUIYAN M N I, BEGUM J, BHUIYAN M N H. Analysis of Essential Oil of Eaglewood Tree (Aquilaria Agallocha Roxb.) by Gas Chromatography Mass Spectrometry [J]. Bangladesh Journal of Pharmacology, 2009(4): 24-28.
- [6] 李川山,陈晔. 植物精油提取工艺研究进展 [J]. 大众科技, 2010, 12(9): 86-87.
- [7] 李双,王成忠,唐晓璇,等. 植物精油提取技术的研究进展及应用现状 [J]. 江苏调味副食品, 2014, 31(4): 7-9.
- [8] TSAN P L J P, MOHAMED R. Gas Chromatography Mass Spectrometry Analysis of Agarwood Extracts from Mature and Juvenile Aquilaria Malaccensis [J]. International Journal of Agriculture and Biology, 2014, 16(3): 54-57.
- [9] APIBALSRI A, TANTAYANONT S, NGAMPRERTSITH S. Semi-Continuous Extraction of Agarwood Oil with Subcritical Water: Optimization of Plug Flow by Response Surface Methodology [J]. Advanced Materials Research, 2011, 418-420: 1721-1724.
- [10] 陈志雄,樊亚鸣,何芝洲,等. 动态-微波辅助法提取沉香精油的中试工艺研究 [J]. 食品科技, 2012, 37(8): 200-203.
- [11] 邓红梅,周如金,童汉清. 超临界二氧化碳萃取沉香精油工艺条件研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(3): 577-579.
- [12] 李权,杨明杰,陈林碧,等. 植物精油的主要提取技术、应用及研究进展 [J]. 林业实用技术, 2014(6): 60-63.
- [13] 沈汝青,陆麒,朱宝璋. 超临界 CO₂ 沉香萃取及高级精油精制工艺 [J]. 化工设计通讯, 2018, 44(1): 126, 140.
- [14] 王健松,李远彬,王羚郦,等. 超临界和亚临界提取的沉香精油的气相色谱-质谱联用分析 [J]. 时珍国医国药, 2017, 28(5): 1082-1085.
- [15] PRIPDEEVECH P, KHUMMUENG W, PARK S K. Identification of Odor-active Components of Agarwood Essential Oils from Thailand by Solid Phase Microextraction-GC/MS and GC-O [J]. Journal of Essential Oil Research, 2011, 23(4): 46-53.
- [16] ZHANG Z, HAN X M, WEI J H, et al. Compositions and Antifungal Activities of Essential Oils from Agarwood of Aquilaria sinensis Gilg Induced by Lasiodiplodia Theobromae Griffon & Maubl [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2014, 25(1): 20-26.
- [17] NAEF R. The Volatile and Semi-volatile Constituents of Agarwood, the Infected Heartwood of Aquilaria Species: A Review [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2011, 26(2): 73-87.
- [18] WANG S, YU Z X, WANG C H, et al. Chemical Constituents and Pharmacological Activity of Agarwood and Aquilaria Plants [J]. Molecules, 2018, 23(2): 342.
- [19] 弓宝,杨云,黄立标. 沉香精油化学成分和药理学研究关系的探讨 [J]. 香料香精化妆品, 2012(5): 45-48.
- [20] WANG S, WANG C H, PENG D Q, et al. Agarwood Essential Oil Displays Sedative-Hypnotic Effects through the GABAergic System [J]. Molecules, 2017, 22(12): 2190.
- [21] 张雪寒,司辉清. 腊梅精油不同部分的香气成分鉴定及差异分析 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2016, 41(4): 87-95.
- [22] DAHHAM S, TABANA Y, IQBAL M, et al. The Anticancer, Antioxidant and Antimicrobial Properties of the Sesquiterpene β -Caryophyllene from the Essential Oil of Aquilaria Crassna [J]. Molecules, 2015, 20(7): 11808-11829.
- [23] HASHIM YUMIZUHANISH Y, KERR P G, ABBAS P, et al. Aquilaria Spp. (agarwood) as Source of Health Beneficial Compounds: A Review of Traditional Use, Phytochemistry and Pharmacology [J]. Journal of Ethnopharmacology,

- 2016, 189: 331-360.
- [24] 陈思伶, 张金康, 周建华, 等. 缙云山亮叶桦叶片精油 GC-MS 鉴定及挥发性成分应用分析 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2016, 38(3): 70-76.
- [25] 郭晓玲, 田佳佳, 高晓霞, 等. 不同产区沉香药材挥发油成分 GC—MS 分析 [J]. 中药材, 2009, 32(9): 1354-1358.
- [26] 梅文莉, 左文健, 杨德兰, 等. 沉香结香机理、人工结香及其化学成分研究进展 [J]. 热带作物学报, 2013, 34(12): 2513-2520.
- [27] HIDAYAT W, SHAKAFF A Y M, AHMAD M N, et al. Classification of Agarwood Oil Using an Electronic Nose [J]. Sensors, 2010, 10(5): 4675-4685.
- [28] LIU Y Y, WEI J H, GAO Z H, et al. A Review of Quality Assessment and Grading for Agarwood [J]. Chinese Herbal Medicines, 2017, 9(1): 22-30.

On Effect of Different Extraction Methods on Preparation of Agarwood Essential Oil

GENG Tian-you¹, LUO Li-yong¹,
ZENG Liang¹, WANG Xing-hua², DUAN Yong-zheng³

1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Tea Research of Pu'er Municipality, Pu'er yunnan 665000, China;

3. Huaxia Aloes Development Limited Company, Xishuangbanna yunnan 666100, China

Abstract: Agarwood essential oil was prepared by water bath reflux extraction, soxhlet extraction, ultrasonic-assisted extraction and microwave-assisted extraction with a sort of artificial agarwood damaged by ants in Xishuangbanna. The components of samples were measured by means of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MC). Four types of agarwood essential oil extraction methods were studied comparatively on the basis of the yield, number and constituent of compounds, content of characteristic components of agarwood essential oil. The results show that the components of agarwood essential oil prepared by the four extraction methods were similar, mainly including sesquiterpenoids, aromatics, chromones and fatty acids, but the contents were significantly different. The extraction rate of agarwood essential oil obtained by microwave-assisted extraction was the highest, 1.32%, and species were the most 70. The kinds of sesquiterpenoids and aromatics on behalf of the quality of agarwood essential oil were 19 and 20 respectively, significantly more than the other three methods. The contents of sesquiterpenoids and aromatics in the agarwood essential oil prepared by microwave-assisted were the highest, 22.29% and 12.36% respectively, while the content of fatty acids was the lowest, 24.30%. The content of chromones in agarwood essential oil prepared by ultrasonic-assisted extraction was the highest, 38.62%, followed by microwave-assisted extraction, 36.52%. Six kinds of agarwood characteristic substances were only detected in essential oil obtained by microwave-assisted extraction, among which the contents of agarospirol, (–)-guaiol, atractylodin, (+)-aromadendrene and γ -eudesmol were the most, respectively 1.53%, 1.73%, 0.19%, 1.47% and 1.69%. All of these suggested that microwave-assisted extraction was the optimal extraction method for agarwood essential oil in the four methods, with high extraction yield and good quality.

Key words: agarwood essential oil; extraction methods; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MC)